No. 72

BRECHUNGSEXPONENTEN VON SOLEN UND GELEN DER GELATINE

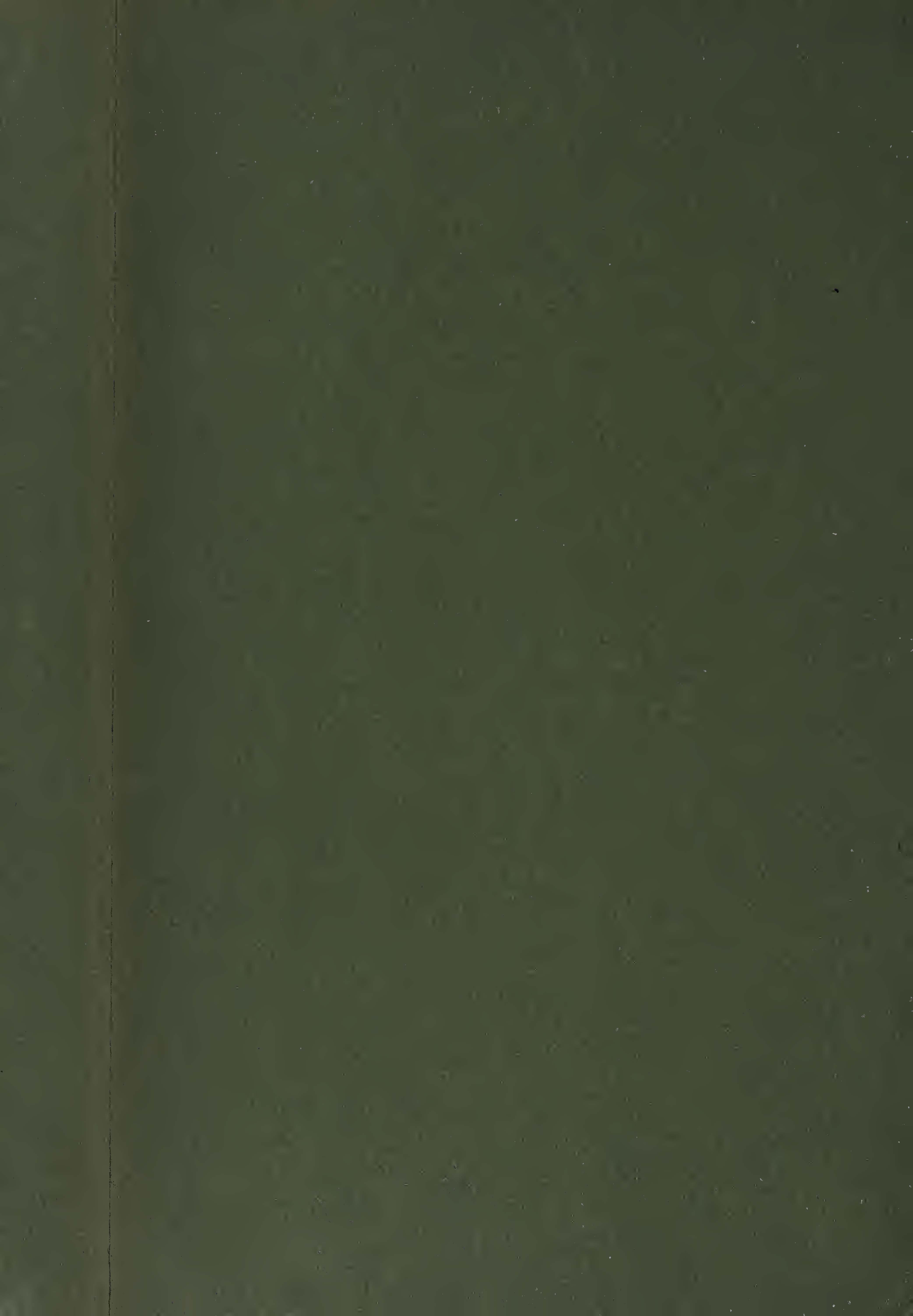
BY

G. S. WALPOLE, D.Sc., F.I.C.

(Reprinted from "Kolloid-Zeitschrift" Heft 5 Band XIII, 1913)

From

THE WELLCOME PHYSIOLOGICAL RESEARCH LABORATORIES
BROCKWELL HALL
HERNE HILL
LONDON, S.E.



SONDER-ABDRUCK
aus der
Kolloid-Zeitschrift
XIII. Band 1913, Heft 5

Brechungsexponenten von Solen und Gelen der Gelatine.[1]

Von George Stanley Walpole. (Eingegangen am 22. Juli 1913)

(Aus den Wellcome Physiological Research Laboratories in London.)

Für die Theorie der Struktur der Gelatinesole, welche sich hauptsächlich auf die aus Viskositätsbestimmungen[2]) gewonnenen Angaben stützt, könnte eine Aufklärung über die Verteilung der Gelatine im ganzen System von ergänzendem Werte sein. Um sich eine derartige Aufklärung zu verschaffen, wurden die Brechungsexponenten einer Reihe von Gelatinewassersystemen gegenüber einer Glasoberfläche genau gemessen. Die Ergebnisse finden sich unten angegeben.

Frühere Bestimmungen der Brechungsexponenten einiger Gelatinelösungen sind von Walter Frei[3]) gemacht worden; ich kann jedoch dem größten Teil seiner Schlußfolgerungen in keinerlei Weise zustimmen.

Einleitung.

In bezug auf den Brechungsexponenten wässeriger Lösungen wurde die Beobachtung gemacht, daß das Brechungsvermögen einen additiven Charakter hat. Bei konstanter Temperatur erscheint die Aenderung, welche der Brechungsexponent einer wässerigen Lösung infolge des Zusatzes irgendeiner Komponente erleidet, in erster Annäherung als eine lineare Funktion der Konzentrationsänderung jener ändernd auf die Lichtbrechung einwirkenden Substanz. Die Konzentration wird in Grammen der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Substanzmenge ausgedrückt.

Es ist daher gestattet, den Gesamtbrechungsexponenten einer wässerigen Lösung als eine Summe aus den Brechungsexponenten ihrer einzelnen Komponenten anzusehen und von einem Brechungsexponenten pro Gramm irgendeiner Komponente zu sprechen. So z. B. besitzt eine wässerige Gelatinelösung, die in 100 ccm 5 g Gelatine und 6,85 g $(NH_4)_2SO_4$, enthält bei 17,5° einen Brechungsexponenten von 1,353 25. Dieser kann als folgende Summe aufgefaßt werden:

Brechungsexponent von	
6,85 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 ccm (für 1 g in 100 ccm = 0,001 59)	= 0,010 90
5,00 g Gelatine in 100 ccm (für 1 g in 100 ccm = 0,001 83)	= 0,009 15
Wasser	1,333 20
	1,353 25

Eine eingehendere Untersuchung wird zeigen, daß diese Verhältnisse ganz genau nicht gelten; als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen genügt dies jedoch.

Apparatur.

Es kam ausschließlich das Eintauchrefraktometer von C. Zeiss zur Verwendung. Bei diesem Apparat wird die zu untersuchende Flüssigkeit in einen kleinen Glasbecher gebracht, dessen Temperatur durch Einsenken in ein Wasserbad reguliert wird, welches am Grunde eine Glasplatte besitzt, durch welche das von einem Spiegel reflektierte Licht hindurchtreten kann. In diesen Becher taucht ein Glasprisma, das am Ende eines Fernrohres befestigt ist; eine am Okular angebrachte und mit einem Hilfsmikrometer versehene Skala gestattet die Ablesung des Grenzwinkels des durchgeschickten Lichtes. Unter Zuhilfenahme der dem Instrument beigegebenen Tabellen kann der Brechungsexponent sofort aus der Skalenablesung erhalten werden. Das Instrument

[1]) Uebersetzt von J. Matula (Wien).

[2]) H. Garett, Ueber die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen. Dissertation (Heidelberg 1903), 51.

[3]) W. Frei, Koll.-Zeitschr. 6, 192 (1910).

ist mit einem Kompensator versehen, so daß es unnötig ist, monochromatisches Licht zu verwenden.

Sollten Bestimmungen des Brechungsexponenten einer Flüssigkeitsprobe bei bloß ein und derselben Temperatur und annäherndem Atmosphärendruck ausgeführt werden, so geschah die Ausführung der Messung in der gebräuchlichen Weise. Die Flüssigkeit wurde in eines der speziellen zum Apparat gehörigen Bechergläser gegeben, das Prisma daselbst eingetaucht, und nun beständige Ablesungen der Skala und der Temperatur des Wasserbades vorgenommen. Blieben beide einige Zeit hindurch konstant, so war die Bestimmung beendigt.

Sollten jedoch bei einer Probe Bestimmungen des Brechungsexponenten innerhalb eines weiteren Temperaturbereiches gemacht werden, so mußten besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um einerseits Verdampfung der Untersuchungsflüssigkeit zu vermeiden und andererseits um sich zu vergewissern, daß die Temperatur der Probe während jeder Beobachtung genau jener des Wasserbades war.

Dem käuflichen Apparate ist weiter ein Hilfsprisma beigegeben, das für Messungen an sehr kleinen Flüssigkeitsmengen dient und welches beim Gebrauche durch eine wasserdichte Kappe mit Glasboden vor dem Wasser des Wasserbades geschützt wird. Diese Kappe wird mittels einer Bajonettklammer befestigt und paßt genau auf das vernickelte Metallende des Fernrohres. Bei diesen Versuchen wurde das Prisma entfernt und die Kappe nicht leer gelassen, sondern mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllt. Die Bajonettverbindung wurde mit einem nichtvulkanisierten Kautschukband umwickelt, so daß jede Möglichkeit einer Undichtigkeit ausgeschlossen war. Die Kappe sowohl, als das Metallende des Fernrohres wurden dann vollständig in ein Wasserbad mit Glasboden getaucht, welches von unten her durch einen horizontalen Spiegel in angemessener Weise beleuchtet wurde. Auf diese Weise konnten die Beobachtungen an ein und derselben Lösung, falls es sich als notwendig erwies, durch 24 Stunden hindurch fortgesetzt werden.

Die Temperatur des Wasserbades wurde mit Hilfe eines beständig funktionierenden Durchflußapparates reguliert und auf 0,1° C so lange konstant gehalten, bis die Ablesung an der Skala des Instrumentes einen konstanten Wert ergab. Dann wurde die Temperatur geändert und die Beobachtung wiederholt.

Die Temperaturen wurden auf einen neben dem Fernrohr in das Wasserbad getauchten Standardthermometer bis auf 0,05° abgelesen. Die Ablesungen des Brechungsexponenten derartiger Lösungen schwankten im Maximum um 0,5 Teilstriche der Skalenteilung, was einem durchschnittlichen Betrag von $\pm$ 2 in der fünften Dezimalstelle des Brechungsexponenten entspricht.

Dies stellt einen hohen Grad von Genauigkeit vor, vorausgesetzt natürlich, daß das Instrument richtig graduiert ist. Der mittels destillierten Wassers bestimmte Nullpunkt ergab bei 17,5° eine Skalenablesung von genau 15,00 (= 1,333 20).

Das von Walter Frei verwendete Instrument ist von ihm im Jahre 1910 als „Neues Refraktometer von Pulfrich mit heizbarem Prisma; Natriumlicht“ beschrieben worden. Wenn ich nicht irre, gibt dieses Instrument Werte an, deren Genauigkeit bis auf eine Einheit in der vierten Dezimalstelle des Brechungsexponenten geht.

Experimenteller Teil.

Die Schwierigkeiten, die sich der genauen Mengenmessung von Gelatinegelen und viskösen Gelatinesolen entgegenstellen, wurden in der im folgenden Beispiel angegebenen Weise überwunden.

Es wird eine Mischung von 50 ccm Gelatinegel + 120 ccm Wasser hergestellt. Ein Meßkolben von 50 ccm wird bis zur Marke mit warmer Gelatinelösung angefüllt und bei 18° in ein Wasserbad gesetzt. Im Verlauf der Abkühlung ändert sich die Stellung des Meniskus; ist dieselbe konstant geworden, so wird mit Hilfe einer Pipette warme Gelatine zugesetzt, bis neuerlich die Marke erreicht ist. Der Meßkolben wird nun in Wasser von 37° getaucht, bis der Inhalt geschmolzen ist und letzterer hierauf in ein Becherglas, das 120 ccm bei 18° gemessenes und leicht erwärmtes Wasser enthält, ausgegossen. Die verdünnte Gelatine wird gut gemischt und hierauf mehrere Male in den Kolben zurück- und in das Becherglas wieder ausgegossen, bis schließlich eine gleichförmige Mischung erhalten wird.

Für die meisten Versuche war es unnötig den wirklichen Trockengehalt der aschenfreien Gelatine zu kennen. Die Prozente der Gelatine sind daher mit einem Faktor zu multiplizieren, der das unbekannte Verhältnis

$$\frac{\text{Gewicht der trockenen Gelatine}}{\text{Gewicht der feuchten Gelatine}}$$

vorstellt.

Einige Bestimmungen wurden an im Vakuum sorgsam getrockneter Gelatine vorgenommen.

Brechungsexponent von in Wasser gelöster Gelatine.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, welche beide zeigen, daß bei einem Anstieg der Gelatinekonzentration bis auf 5 Proz., die Aenderung des Brechungsexponenten des Wassers infolge der zugesetzten Gelatine eine annähernd lineare Funktion von der Menge der anwesenden Gelatine ist.

Die erste Versuchsserie wurde bei einer Temperatur von 24° C unternommen. Das System ist bei dieser Temperatur flüssig. Da eine vollständige Austrocknung der Gelatine sehr schwierig ist, so war die Konzentration der Gelatinelösung nicht ganz genau bekannt, weshalb in die Tabelle der Faktor x eingeführt wurde.

Tabelle I

Skalenablesungen und Brechungsexponenten von Wasser und ungefähr 5 proz. Gelatinesol sowie von Mischungen dieser beiden Flüssigkeiten bei 24° C.

Zusammensetzung der Mischung	Prozentgehalt an Gelatine Proz. G	Skalenablesung	Brechungsexponent μ	$x\frac{(\mu - 1{,}33259)}{\text{Proz. G}}$
Annähernd 5 proz. Gelatinesol	5,00 x	32,80	1,34002	0,00149
50 ccm annähernd 5 proz. Gelatinesol + 20 ccm destilliertes Wasser	3,57 x	27,40	1,33797	0,00151
50 ccm annähernd 5 proz. Gelatinesol + 50 ccm destilliertes Wasser	2,50 x	23,15	1,33634	0,00150
50 ccm annähernd 5 proz. Gelatinesol + 100 ccm destilliertes Wasser	1,66 x	19,90	1,33509	0,00151
50 ccm annähernd 5 proz. Gelatinesol + 150 ccm destilliertes Wasser	1,25 x	18,30	1,33447	0,00150
50 ccm annähernd 5 proz. Gelatinesol + 200 ccm destilliertes Wasser	1,00 x	17,40	1,33412	0,00153
Destilliertes Wasser	0	13,45	1,33259	—

Tabelle II

Skalenablesungen und Brechungsexponenten von Wasser und ungefähr 5 proz. Gelatinesol sowie den Mischungen der beiden Flüssigkeiten bei 17,5° C.

Zusammensetzung der Mischung	Prozentgehalt der Gelatine Proz. G	Skalenablesung	Brechungsexponent	$x\frac{(\mu - 1{,}33320)}{\text{Proz. G}}$
Ungefähr fünfprozentige Gelatine	5,00 x	34,50	1,34067	0,00149
50 ccm ungefähr fünfprozentige Gelatine + 20 ccm destilliertes Wasser	3,57 x	28,92	1,33855	0,00149
50 ccm ungefähr fünfprozentige Gelatine + 50 ccm destilliertes Wasser	2,50 x	24,55	1,33688	0,00147
50 ccm ungefähr fünfprozentige Gelatine + 100 ccm destilliertes Wasser	1,66 x	21,40	1,33566	0,00148
50 ccm ungefähr fünfprozentige Gelatine + 150 ccm destilliertes Wasser	1,25 x	19,85	1,33501	0,00149
50 ccm ungefähr fünfprozentige Gelatine + 200 ccm destilliertes Wasser	1,00 x	18,85	1,33468	0,00148
Destilliertes Wasser	0	15,00	1,33320	—

Um diese Bestimmungen des Brechungsexponenten mit jenen in „Wagner's Tabellen zum Eintauchrefraktometer" vergleichen zu können, wurde eine zweite Versuchsreihe bei 17,5° C ausgeführt. Bei dieser Temperatur erstarrten einige der Gelatinelösungen, was jedoch in keinerlei Weise störend auf die Messungen wirkte. In einer Reihe von noch später zu erwähnenden Versuchen konnte gezeigt werden, daß die in Abhängigkeit von

der Temperatur dargestellte Kurve des Brechungsexponenten keinen Sprung beim Erstarrungspunkt zeigte; wurde dieser durch Zusatz eines geeigneten Salzes erhöht oder erniedrigt, so hatte dies gleichfalls keinen Einfluß auf den Brechungsexponenten, wenn auf den zugesetzten Elektrolyten gebührende Rücksicht genommen wurde.

Bei jeder Messung wurde die, nach der oben erwähnten Art hergestellte, warme Gelatinemischung in eines der kleinen Bechergläser gegossen, das Prisma des Apparates daselbst eingeführt und das Becherglas in das konstant auf 17,5° gehaltene Wasserbad eingesenkt. Wenn die Ablesung am Instrumente einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde dieselbe notiert.

Der Schwierigkeiten, welche sich der Messung des wahren Gelatinegehalts der Lösungen entgegenstellen, wurde bereits Erwähnung getan. Die verwendete Gelatine war die im Handel erhältliche „Gelatine Extra" von Coignet Père et fils et Cie. Eine untersuchte Probe enthielt:

Wasser	17,56
Sulfatasche, ausgedrückt als NaCl . .	1,20
Gelatine (aus der Differenz bestimmt)	81,24
	100,00

Etwas von dem trockenen Material, von dem angenommen wurde, daß es aus 98,5 Proz. Gelatine und 1,5 Proz. NaCl besteht, wurde gewogen und an demselben eine Kjeldhalbestimmung durchgeführt.

0,1828 g ergaben 22,4 ccm n/10 Ammoniak, also 12,2 ccm pro 0,1 g; 0,1917 g ergaben 23,6 ccm n/10 Ammoniak, also 12,3 ccm pro 0,1 g; 0,2032 g ergaben 24,9 ccm n/10 Ammoniak, also 12,2 ccm pro 0,1 g.

Dies ergibt für den Stickstoffgehalt der Gelatine einen mittleren Wert von 17,5 Proz. Chittenden[4]), Faust[5]) und Sadikoff[6]) geben 18 Proz., bzw. 17,1 Proz. und 18,2 Proz. für diesen Wert an. 50 ccm der für die in den obigen in Tabelle I und II dargestellten Versuchen verwendeten Gelatine wurden auf 250 ccm verdünnt und hiervon 20 ccm zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach Kjeldhal verwendet. Die Bestimmung wurde zweimal ausgeführt und in beiden Fällen wurden 20 ccm n/10 Ammoniak erhalten.

[4]) Chittenden, Journ. of Physiol. **12**, 23 (1891).

[5]) Faust, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **41**, 309 (1898).

[6]) Sadikoff, Zeitschr. f. physiol. Chem. **39**, 396 (1903).

Daher ist $5x = \frac{20}{4} \cdot \frac{14}{17{,}5} = 4{,}00$. Daraus ergibt sich für x genau 0,80. Wir können demnach schreiben, daß bei 17,5° C der Brechungsexponent von trockener Gelatine pro Gramm und 100 ccm 0,001481 . 0,80 = 0,00185 beträgt. Bringt man wegen der leichten Verunreinigung noch eine Korrektion an unter der Annahme, daß dieselbe 1,5 Proz. NaCl beträgt und der Brechungsexponent pro Gramm Kochsalz gleich 0,00181 ist, so ist der korrigierte Wert gleich

$$0{,}001850 - (0{,}015 \cdot x \cdot 0{,}00181) = 0{,}001824.$$

Wir können daher den Brechungsexponenten der aschefreien Handelsgelatine pro Gramm in 100 ccm und bei 17,5° C auf 0,001824 schätzen.

Brechungsexponent der in Säure oder Alkali gelösten Gelatine.

Die folgenden Beobachtungen wurden bei 17,5° C gemacht.

	Skalenablesung	Brechungsexponent
5y Proz. Gelatine + ein gleiches Volum von		
Wasser	24,5	1,33686
n/10 NaOH	25,75	1,33733
n NaOH	38,3	1,34210
n HCl	35,55	1,34107
Bloß destilliertes Wasser	15,00	1,33320
Bloß destilliertes Wasser + ein gleiches Volum von		
n/10 NaOH	16,13	1,33362
n NaOH	29,10	1,33862
n HCl	25,9	1,33739
Mit einer anderen Gelatineprobe:		
5z Proz. Gelatine + ein gleiches Volum von		
Wasser	23,3	1,33640
n/10 HCl	24,35	1,33681
Destilliertes Wasser + ein gleiches Volum von		
n/10 HCl	16,10	1,33362

Aus diesen Beobachtungen erhält man folgende Werte:

Brechungsexponent von 5y Proz. Gelatine gelöst in

Wasser	= 0,00366
n/2 NaOH	= 0,00348
n/20 NaOH	= 0,00371
n/2 HCl	= 0,00368

Brechungsexponent von 5z Proz. Gelatine gelöst in

Wasser	= 0,00320
n/20 HCl	= 0,00319

Der Brechungsexponent in Gegenwart von n/2 NaOH ergibt einen abnormen (niedrigen) Wert, der wohl auf den Abbau der Gelatine zurückzuführen ist. Abgesehen von dieser Ausnahme erhält man gut übereinstimmende Werte.

Es scheint, daß der Anstieg des Brechungsexponenten der Gelatine, welchen W. Frei bei Gegenwart von Säure und Alkali beobachtet haben will, einfach den Brechungsexponenten der zugesetzten Säure oder Lauge darstellt. Er nimmt aber keinerlei Rücksicht auf diese Zusätze.

Brechungsexponent von in salzhaltigem Wasser gelöster Gelatine. Die drei zu diesem Zwecke gewählten Salze besaßen ein gemeinsames Kation, während von den Anionen zwei an den Enden und das eine ungefähr in der Mitte der lyotropen Ionenreihe standen. Diese Wahl geschah aus dem Grunde, um Klarheit darüber zu erhalten, ob der flüssige Zustand oder eine andere Eigenschaft des Gelatinesalzwassersystems in irgendeiner Weise eine Aenderung des Brechungsexponenten der Gelatine bewirkten. Deshalb wurden auch einige Versuche nach einer anderen Methode, nämlich der der „allmählichen Abkühlung" ausgeführt, die noch später beschrieben werden soll.

Es wurden die folgenden wässerigen Lösungen hergestellt:

	Konzentration Proz. G	Skalenablesung bei 17,5° C	Brechungsexponent bei 17,5° C
Ammonsulfatlösung . . .	13,27	68	1,35316
Ammonchloridlösung . . .	5,30	41,5	1,34333
Ammonsulfozyanatlösung	7,64	63,0	1,35132

Jede dieser Lösungen wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und der Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches bestimmt.

Aus den Angaben in Tabelle III wurden für spätere Zwecke Kurven konstruiert, in welchen die Skalenablesungen als Funktionen der Temperatur aufgetragen wurden.

Dieselben Lösungen von Ammonsulfat, Ammonchlorid und Ammonsulfozyanat wurden nochmals vorgenommen, aber nicht mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, sondern mit dem gleichen Volum einer Gelatinelösung gemischt und nun die Brechungsexponenten dieser Mischungen innerhalb des nämlichen Temperaturbereiches, wie zuvor, bestimmt.

Tabelle III

Material	Temperatur	Skalenablesung	Brechungsexponent
50 ccm 13,7 proz. Ammonsulfatlösung + 50 ccm destilliertes Wasser	37,80	32,00	1,33972
	31,80	37,95	1,34197
	25,15	40,30	1,34286
	18,80	42,00	1,34350
	13,80	43,30	1,34399
	11,10	43,95	1,34424
50 ccm 5,30 proz. Ammonchloridlösung + 50 ccm destilliertes Wasser	30,00	25,10	1,33709
	29,80	25,20	1,33713
	24,45	26,75	1,33771
	21,40	27,60	1,33804
	18,35	28,35	1,33833
	13,70	29,35	1,33871
	13,35	29,45	1,33875
	9,80	30,10	1,33900
50 ccm 7,64 proz. Ammonsulfozyanatlösung + 50 ccm destilliertes Wasser	30,3	34,75	1,34076
	23,8	36,90	1,34158
	16,4	38,95	1,34235
	13,35	39,75	1,34265

Außerdem wurde eine Mischung von 50 ccm Wasser und 50 ccm Gelatinelösung in der gleichen Weise behandelt. Die Ergebnisse sind in der dritten Kolonne von Tabelle IV zusammengestellt. In der sechsten Kolonne sind die aus der der Tabelle III entsprechenden Temperatur-Brechungsexponentenkurve ermittelten Werte angegeben.

In der letzten Kolonne sind die Differenzen der Werte in Kolonne 4 und 7 angegeben. Dieselben stellen die Beiträge vor, welche die Gelatine bei einer Konzentration von 5 y g pro 100 ccm zu dem gesamten Brechungsexponenten der bei verschiedenen Temperaturen untersuchten Lösungen liefert.

Diese Ergebnisse wurden graphisch dargestellt. Eine glatte Kurve wurde nicht gezeichnet; die Punkte, welche die Ergebnisse der zweiten und letzten Kolonne von Tabelle II darstellen, wurden durch gerade Linien verbunden. Es war daher möglich, den durch diese Ergebnisse gezeigten Ausgang von einem konstanten Wert direkt abzulesen. Das Instrument gestattete eine Ablesung bis auf 1/10 eines Skalenteilstriches, was einer Aenderung des Brechungsexponenten um 0,000 04 entspricht. Es sei daran erinnert, daß jene Werte die kleine Differenz zweier beträchtlicher Größen vorstellen und demnach besonders leicht mit Fehlern behaftet sind. Bei höheren Temperaturen

werden die Schwierigkeiten einer genauen Messung noch bedeutend erhöht.

Aus den graphisch dargestellten Resultaten wurden die Zahlen für Tabelle V erhalten.

Tabelle IV

Material	Temperatur	Skalenablesung	μ	Material	Skalenablesung	μ	Diff. μ
Gelatine, $(NH_4)_2SO_4$, Wasser. Erstarrungspunkt 26,3° C	35,1	61,25	1,350673	$(NH_4)_2SO_4$ und Wasser	36,70	1,341506	0,00917
	32,7	62,15	1,351006		37,58	1,341834	0,00917
	30,1	63,15	1,351376		38,60	1,342218	0,00916
	21,45	66,35	1,352550		41,30	1,343241	0,00932
	21,0	66,50	1,352605		41,45	1,343301	0,00931
	20,55	66,65	1,352661		41,57	1,343341	0,00932
	13,90	68,50	1,353340		43,25	1,343958	0,00938
Gelatine, NH_4Cl, Wasser. Erstarrungspunkt 20,2° C	31,30	49,25	1,346215	NH_4Cl und Wasser	24,60	1,336898	0,00932
	26,30	50,95	1,346852		26,20	1,337506	0,00935
	22,72	52,10	1,347277		27,18	1,337852	0,00942
	19,30	53,10	1,347647		28,15	1,338240	0,00941
	16,60	53,80	1,347906		28,78	1,338500	0,00941
Gelatine, NH_4CNS, Wasser. Erstarrungspunkt 9,9° C	31,20	59,25	1,349933	NH_4CNS und Wasser	34,42	1,340640	0,00929
	28,00	60,40	1,350358		35,58	1,341080	0,00928
	22,25	62,40	1,351098		37,35	1,341749	0,00935
	17,40	63,90	1,351653		38,70	1,342256	0,00940
	14,65	64,70	1,351942		39,42	1,342530	0,00941
Gelatine, Wasser. Erstarrungspunkt 23° C	32,10	35,20	1,340936	Wasser	11,05	1,331670	0,00927
	25,20	37,45	1,341787		13,15	1,332479	0,00931
	24,80	37,60	1,341842		13,25	1,332518	0,00932
	23,05	38,10	1,342028		13,73	1,332705	0,00932
	22,50	38,33	1,342115		13,88	1,332763	0,00935
	14,10	40,30	1,342864		15,75	1,333484	0,00938

Tabelle V

Temperatur	Wert des Brechungsexponenten von Gelatine, wenn in der wässerigen Lösung vorhanden ist				Unterschied zwischen den extremen Werten ($[NH_4]_2SO_4$ und NH_4Cl)
	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)CNS$	—	$(NH_4)Cl$	
15	0,00937	0,00941	0,00937	0,00941	0,00004
16	0,00936	0,00940	0,00937	0,00940	0,00004
17,5	0,00935	0,00940	0,00936	0,00940	0,00005
19	0,00933	0,00938	0,00935	0,00940	0,00007
21	0,00931	0,00936	0,00934	0,00941	0,00010
24	0,00927	0,00932	0,00932	0,00939	0,00012
26	0,00923	0,00930	0,00930	0,00935	0,00012
28	0,00920	0,00928	0,00929	0,00930	0,00010
30	0,00916	0,00929	0,00928	0,00932	0,00016
32	0,00917	0,00929	0,00927	0,00932	0,00015

Daraus geht hervor, daß, soweit es mit Hilfe unseres Instrumentes und der beschriebenen Methoden und Manipulationen festgestellt werden kann, der Brechungsexponent von Gelatine ein konstanter ist, gleichgültig ob sie neben Ammoniumsulfat, -chlorid, oder -sulfozyanat oder bloß in reinem Wasser gelöst ist.

Da diese Schlußfolgerungen in direktem Gegensatz zu den von Walter Frei[7]) erhaltenen stehen, wurden die Angaben dieses Autors mit dem Bemühen, die Ursache dieser Divergenz zu entdecken, geprüft. Es seien im nachstehenden die beiden ersten Kolonnen aus einer Tabelle auf S. 192 seiner Arbeit wiedergegeben (siehe Tabelle VI).

Die dritte und vierte Kolonne sind von mir hinzugefügt und aus den beiden ersten berechnet und geben die Brechungsexponenten für verschiedene Verdünnungen von zweiprozentiger Gelatine bzw. die Brechungs-

[7]) Walter Frei, loc. cit.

Tabelle VI

Konzentration der Gelatine	n_D	$n_D - 1{,}33097$	$\frac{n_D - 1{,}33097}{\text{konz.}}$
2,0	1,33456	0,00359	0,00179
1,75	1,33410	0,00313	0,00179
1,5	1,33373	0,00276	0,00184
1,25	1,33307	0,00210	0,00168
1,0	1,33274	0,00177	0,00177
0,75	1,33251	0,00154	0,00205
0,5	1,33183	0,00086	0,00172
0,25	1,33142	0,00045	0,00180
0 = H_2O	1,33097	—	—

exponenten pro Gramm Gelatine auf 100 an. Die so inkonstanten Werte der vierten Kolonne (für die ich zeigen konnte, daß sie innerhalb sehr enger Fehlergrenzen konstant sind) zusammen mit der von dem Autor gegebenen Beschreibung seines verwendeten Instrumentes, weisen darauf hin, daß die Genauigkeit höchstens bis zu zwei oder drei Einheiten in vierter Dezimalstelle von n_D geht und daß unter den acht angegebenen Werten mindestens zwei mit starken Fehlern behaftet sind.

Auf S. 196 und 197 derselben Abhandlung ist wieder angenommen, daß alle halbnormalen Lösungen mit gemeinsamem Kation, ebenso alle halbnormalen Lösungen mit gemeinsamem Anion je denselben Brechungsexponenten besitzen.

Die Zahlen in Kolonne 2 der untenstehenden Tabelle VII sind der Frei'schen Tabelle (S. 196 der oben zitierten Abhandlung) entnommen. Aus diesen wurden die Werte in Kolonne 3 abgeleitet.

Kolonne 4 enthält die nach den Wagnerschen Tabellen berechneten Brechungsexponenten einiger der entsprechenden Salze in halbnormaler Konzentration und Kolonne 5 die Exponenten der übrigen in der Liste verzeichneten Salze für normale Konzentration; die Berechnung geschah in der gleichen Weise. Die Zahlen gelten für eine Temperatur von 17,5° C.

Unter der Annahme, daß Frei molekulare und nicht, wie er angibt, normale Lösungen verwendet hat und unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz zwischen beiden Bestimmungen und gewisser Messungsfehler, findet die zwischen seinen und den hier gegebenen Resultaten bestehende Divergenz ihre genügende Erklärung.

Seine Schlußfolgerung, daß verschiedene Ionen den Brechungsexponenten von Gelatine erhöhen, ist demnach als irrig zu betrachten.

Tabelle VII

Mischung	n_D (n. Frei) bei 21° C	$n_D - 1{,}33616$	$n_D - 1{,}33320$ bei 17,5° von $\frac{n}{2}$ Lösung (n. Wagner)	$n_D - 1{,}33320$ bei 17,5° von $\frac{n}{1}$ Lösung (n. Wagner)
Saure Gelatine + ein gleiches Volum				
1 norm. KCl	1,34101	0,00485	0,00496	—
1 „ NaCl	1,34113	0,00497	0,00538	—
1 „ NH_4Cl	1,34118	0,00502	0,00519	—
1 „ $SrCl_2$	1,34647	0,01031	—	0,01382
1 „ $MgCl_2$	1,34662	0,01046	—	0,01176
1 „ $CaCl_2$	1,34798	0,01182	—	0,01285
1 „ Wasser	1,33616	—	—	—
Alkalische Gelatine + ein gleiches Volum				
1 norm. KCl	1,34062	0,00445	0,00496	—
1 „ NaCl	1,34109	0,00492	0,00538	—
1 „ NH_4Cl	1,34117	0,00500	0,00519	—
1 „ $SrCl_2$	1,34663	0,01046	—	0,01382
1 „ $MgCl_2$	1,34669	0,01052	—	0,01176
1 „ $CaCl_2$	1,34810	0,01193	—	0,01285
1 „ $BaCl_2$	1,35014	0,01397	—	0,01497

Versuche bei fortschreitender Abkühlung.

Unter Zuhilfenahme der Zahlen in Kolonne 2 und 4 der Tabelle IV kann man Kurven konstruieren, welche die Beziehung des Brechungsexponenten verschiedener Lösungen zur Temperatur darstellen. Es läßt sich weder in der Nachbarschaft der Erstarrungspunkte noch sonst irgendwo eine Diskontinuität im Verlauf jener Kurven entdecken. Da jedoch

die Anzahl der Messungen verhältnismäßig gering war und da dieselben nicht in unmittelbarer Nähe des Erstarrungspunktes ausgeführt worden waren, wurden noch weitere Versuche ausgeführt um die Kontinuität dieser Kurven bzw. das Gegenteil mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde eine warme Gelatinelösung in die mit einem Glasboden versehene Metallkappe gefüllt und diese dann an dem Ende des Instrumentes befestigt. Die Kappe wurde hierauf vollständig in das Wasserbad mit durchsichtigem Glasboden eingetaucht und das Ganze allmählich abkühlen gelassen. Dann wurde beständig die Temperatur des Wasserbades sowie die Skala des Instrumentes abgelesen und aus den erhaltenen Werten Kurven konstruiert. Lag der Erstarrungspunkt gerade etwas höher als die Temperatur der umgebenden Luft, und erfolgte die Abkühlung daher nur sehr langsam, so konnte keinerlei Diskontinuität im Verlauf der Kurve beobachtet werden. War hingegen die Abkühlungsgeschwindigkeit größer, so erschien eine geringe Diskontinuität. Es ist bekannt, daß zwischen dem Wasserbad und dem Glasprisma eine Temperaturdifferenz besteht, die um so kleiner ist, je kleiner die Abkühlungsgeschwindigkeit des Wasserbades ist. Besonders in der Nähe des Erstarrungspunktes wird das Aufhören der Flüssigkeitsströmung dahin streben, diese Temperaturdifferenz zwischen Wasserbad und der Fläche des Glasprismas zu erhöhen. Es ist ferner möglich, daß im Erstarrungspunkte der Gelatine eine kleine thermische Aenderung stattfindet, die sich aber zerstreut, wenn die Abkühlung sehr langsam erfolgt. Eine oder beide dieser Ursachen könnten wohl dazu beitragen, jene Diskontinuitäten zu erzeugen, welche nur unter ungünstigen Versuchsbedingungen zur Beobachtung gelangen.

Diskussion.

Betrachten wir ein einzelnes Glasprisma, welches in eine Lösung von konstanter Temperatur eingetaucht und von Licht von einer bestimmten Wellenlänge beleuchtet wird, so wird der Brechungsexponent an der Glasfläche von der Zusammensetzung der äußersten an die Glasfläche angrenzenden Schicht der Lösung bestimmt. Bei Gelatinelösungen von verschiedener Konzentration ist nun der Brechungsexponent eine lineare Funktion der Konzentration, und der Brechungsexponent der Gelatine bleibt konstant, sei die Gelatine in Gel- oder Solform anwesend, sei sie mit bloßem Wasser oder mit Säure, Alkali oder neutralen Elektrolyten versetzt.

Wir gelangen daher zu der Schlußfolgerung, daß in wässerigen Gelatinesolen und Gelen die Gelatinekonzentration an der, dem Glas zunächst gelegenen Oberfläche unter all diesen mannigfachen Bedingungen entweder gleich der Gelatinekonzentration innerhalb der genannten übrigen Flüssigkeit, oder aber gleich derselben multipliziert mit einem konstanten Faktor ist, welcher im Falle von gewöhnlichen Lösungen stillschweigend als Einheit angenommen wird.

Diese Tatsachen sollten bei der theoretischen Erklärung der Viskositätserscheinungen, sowie bei jeder Theorie über die innere Struktur von Gelatinesolen und Gelen und über den Mechanismus des Ueberganges von dem einen Zustand in den anderen in Betracht gezogen werden.

Schlußfolgerungen.

Aus dem Vorhergegangenen kann demnach geschlossen werden:

1. Daß bei konstanter Temperatur, innerhalb gewisser enger Grenzen, welche gemessen wurden, der Brechungsindex der Gelatine in wässeriger Lösung eine lineare Funktion der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gramme von Gelatine ist;

2. daß bei konstanter Temperatur dieser Brechungsexponent derselbe ist, gleichgültig ob die Gelatine bloß in reinem Wasser oder in wässerigen Lösungen von Säuren und Alkalien oder auch Salzen gelöst ist, selbst wenn diese Neutralsalze von der Mitte oder den äußersten Enden der lyotropen Reihe genommen wurden;

3. daß die Temperatur allein den Brechungsexponenten der Gelatine bei einer gegebenen Konzentration bestimmt. Ob sich nun die wässerig gelöste Gelatine im Sol- oder Gelzustande befindet (der Uebergang von dem einen Zustand in den anderen kann bei konstanter Temperatur durch Zusatz eines geeigneten Salzes herbeigeführt werden), der Brechungsexponent bleibt derselbe;

4. daß der Brechungsexponent von trockener aschefreier Handelsgelatine pro Gramm in 100 ccm und bei 17,5° C 0,001824 beträgt.

